

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle**
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
22 septembre 2005 (22.09.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/088657 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
H01G 9/058

AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/000525

(22) Date de dépôt international : 4 mars 2005 (04.03.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0402437 9 mars 2004 (09.03.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800
Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : PLEE, Dominique [FR/FR]; 3, allée du Martin Pêcheur, F-64140
Lons (FR). TABERNA, Pierre-Louis [FR/FR]; 5, chemin
du Castelet, F-31120 Roques sur Garonne (FR).

(74) Mandataires : POCHART, François etc.; Cabinet
Hirsch-Pochart et Associés, 58, avenue Marceau, F-75008
Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

WO 2005/088657 A2

(54) Title: METHOD FOR MAKING AN ELECTRODE, RESULTING ELECTRODE AND SUPERCAPACITOR INCLUDING SAME

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'ELECTRODE, ELECTRODE AINSI OBTENUE ET SUPERCONDENSATEUR LA COMPRENANT

(57) Abstract: A novel method for preparing an activated carbon electrode and carbon nanotubes on a current collector is described. The resulting electrode and a supercapacitor including same are also disclosed.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un nouveau procédé de préparation d'électrode à base de charbon actif et de nanotubes de carbone sur un collecteur. L'invention vise aussi l'électrode ainsi obtenue et le supercondensateur la comprenant.

PROCEDE DE FABRICATION D'ELECTRODE, ELECTRODE AINSI
5 OBTENUE ET SUPERCONDENSATEUR LA COMPRENANT

L'invention a pour objet un procédé de préparation de matériau constitutif d'électrodes destinées notamment aux 10 cellules de stockage d'énergie à double couche électrochimique (supercondensateurs). L'invention vise aussi les électrodes ainsi obtenues et les supercondensateurs les contenant.

Les cellules de stockage appelées "supercapacités", "supercondensateur" ou EDLC ("Electric Double Layer 15 Capacitors", Condensateur à Double Couche Electrique) sont constituées de collecteurs de courant sur lesquels est appliquée une matière active comprenant des matériaux carbonés. Ce système est ensuite immergé dans un solvant contenant un sel et permet de stocker l'énergie électrique 20 pour une utilisation ultérieure.

Les matériaux carbonés sont constitués en grande partie de charbon. Ces dernières années s'est développée une nouvelle technique comprenant l'association de charbon avec des nanotubes de carbone (NTC), éventuellement en association avec 25 des oxydes métalliques (CN1388540). Le document LIU et al, Chinese Journal of Power Sources, Vol. 26, No. 1, 36, février 2002 décrit les caractéristiques capacitives d'une électrode composite en nanotubes de carbone/charbons actifs. Ce document décrit que les mélanges NTC/charbon conduisent à une 30 capacité accrue et de meilleures caractéristiques d'autodécharge. Il n'y a aucune description particulière du procédé de fabrication des électrodes.

Aucun document cependant ne décrit un procédé de fabrication, notamment industrialisable, et qui traite du 35 problème du vieillissement des électrodes qui est pourtant un des plus fondamentaux, du point de vue applicatif, puisque le supercondensateur est supposé avoir une certaine durée de vie.

L'invention propose donc un procédé permettant de fabriquer des électrodes à base d'un mélange de charbon actif (CA) et de nanotubes de carbone (NTC) qui ont de bonnes propriétés de vieillissement.

5 L'invention fournit donc un procédé de préparation d'électrode à base de charbon actif et de nanotubes de carbone sur un collecteur comprenant les étapes suivantes: (a) mélange d'une matière pulvérulente carbonée de départ et d'un solvant, (b) ajout d'un liant polymère et mélange jusqu'à 10 homogénéisation, (c) séchage de la pâte, (d) éventuellement malaxage de la pâte, et (d) recouvrement du collecteur.

Selon un mode de réalisation, l'étape a) est effectuée par ultrasonication.

15 Selon un mode de réalisation, l'étape a) est effectuée à une température d'au moins 50°C.

Selon un mode de réalisation, la matière pulvérulente carbonée de départ de l'étape a) est obtenue par un procédé comprenant les étapes suivantes: (f) dispersion des nanotubes de carbone dans un solvant, de préférence de l'eau, (g) ajout 20 du charbon actif et mélange, (h) séchage en la matière pulvérulente carbonée de départ.

Selon une variante de ce mode de réalisation, on procède à une ultrasonication après ajout du charbon actif.

Selon un mode de réalisation, la matière pulvérulente 25 carbonée de départ est un mélange de charbon actif et de nanotubes de carbone, dans une proportion pondérale allant de 95/5 à 50/50.

Selon un mode de réalisation, le liant est une suspension aqueuse de PTFE ou de styrène/butadiène.

30 Selon un mode de réalisation, l'étape d) est effectuée jusqu'à fibrillation du liant.

L'invention fournit aussi un procédé de préparation d'une pâte à base de charbon actif et de nanotubes de carbone comprenant les étapes a) à d) du procédé selon l'invention.

35 L'invention fournit encore une électrode à vieillissement amélioré obtenue par le procédé selon l'invention et un supercondensateur comprenant au moins une telle électrode.

L'invention est maintenant décrite plus en détails dans la description qui suit.

L'invention est basée sur un procédé de préparation particulier.

5 On mélange, en particulier sous ultrasons pendant une durée par exemple comprise entre 5 et 60 minutes, la matière première carbonée (CA/NTC) en suspension dans le solvant (à une température supérieure à 50°C, par exemple de 50 à 80°C).

10 On ajoute le liant (en particulier ceux en suspension aqueuse) jusqu'à homogénéisation.

On sèche pour évaporer le solvant.

Eventuellement on malaxe la pâte pour obtenir la fibrillation du PTFE quand il est utilisé comme liant.

Enfin on recouvre les collecteurs.

15 Selon une variante avantageuse, la matière première carbonée est préparée comme suit :

On disperse, par exemple à l'aide d'un dispositif de type Ultra-Turrax les NTCs dans de l'eau pendant 1 à 30 minutes. Puis on ajoute le CA sous agitation mécanique. On procède à 20 une ultrasonication pendant 1 à 30 minutes. Enfin on filtre et on sèche.

Le procédé selon l'invention, et sa variante, ont par ailleurs une influence bénéfique sur la densité de l'électrode, sa processabilité et/ou sa tenue mécanique.

25 L'invention concerne aussi les électrodes fabriquées selon le procédé cité, qui présentent un vieillissement amélioré.

Ces électrodes sont utiles pour la fabrication de cellules de stockage d'énergie à double couche électrochimique (supercondensateur EDLC).

30 Outre le vieillissement, l'invention permet l'augmentation de la conductivité et/ou la capacitance en fonction de la densité de courant. Un autre avantage de l'invention est que les cellules de stockage d'énergie présentent un bon compromis entre la densité d'énergie et la densité de puissance, 35 présentent un comportement amélioré vis à vis de la résistance interne et/ou une capacitance maintenue pour des densités de courant élevées.

Le charbon actif utilisé est tout type de charbon classiquement utilisé. On peut citer les charbons issus de matériaux lignocellulosiques (pin, noix de coco, etc). A titre de charbons actifs, on peut citer ceux décrits dans la demande 5 au nom de la demanderesse WO-A-0243088. Tout autre type de charbon actif est efficace. Le charbon actif peut être obtenu par activation chimique ou de manière préférentielle par activation thermique ou physique. Le charbon actif est de préférence broyé à une taille exprimée en d_{50} inférieure à 10 environ 30 micromètres et de préférence à un d_{50} d'environ 10 micromètres. La teneur en cendres des charbons est de préférence inférieure à 10%, avantageusement inférieure à 5%. Ces charbons actifs sont disponibles dans le commerce ou peuvent être préparés par des méthodes connues.

15 Les nanotubes de carbone (NTCs) sont aussi connus et sont en général constitués de feuillets de graphite enroulés en un ou plusieurs feuillets (Single Wall Nanotube SWNT ou Multi Wall Nanotube MWNT). Ces NTCs sont disponibles dans le commerce ou peuvent être préparés par des méthodes connues.

20 On peut utiliser d'autres constituants et tiers corps. Notamment on peut citer les nanotubes recouverts de polymère conducteur en vue d'améliorer leur comportement faradique ou les nanotubes dopés par un oxyde métallique. Selon un mode de réalisation privilégié, le matériau carboné constitutif de 25 l'électrode consiste en charbon actif et NTCs.

Peuvent être utilisés comme liant polymère par exemple les polymères thermoplastiques ou élastomères ou leurs mélanges solubles dans ledit solvant. Parmi ces polymères, on peut citer en particulier polyéthers, tels que le polyoxyéthylène 30 (POE), le polyoxypropylène (POP) et/ou les polyalcools tels que l'alcool polyvinyle (PVA), les copolymères éthylène-acétate de vinyle (EVA), le polytétrafluoroéthylène (PTFE) et le styrène/butadiène. On utilise avec avantage des liants en suspension aqueuse.

35 De préférence, le mélange charbon/NTC est mélangé avec le polymère en un ratio pondéral de 99/1 à 70/30, de préférence de 98/2 à 90/10.

Le solvant peut être tout solvant aqueux ou organique tel que l'acétonitrile ou l'éthanol.

Un supercondensateur EDLC type est composé de : (1) une paire d'électrodes dont au moins une (et de préférence les 5 deux) est une électrode à pâte carbonée selon l'invention, (2) un séparateur poreux conducteur d'ions contenant un électrolyte, et (3) un collecteur imperméable aux ions pour assurer le contact électrique avec les électrodes.

Pour la fabrication d'électrodes (1), on part de la pâte ou 10 barbotine obtenue comme ci-dessus que l'on applique sur un support puis on évapore le solvant pour former un film. Ensuite, la pâte obtenue est appliquée sur un support notamment par enduction. Il est avantageux que l'enduction soit réalisée sur un support pelable, par exemple à l'aide 15 d'un gabarit, en général de forme plane.

Ensuite, le solvant est évaporé, par exemple sous une hotte. On obtient un film dont l'épaisseur dépend notamment de la concentration de la pâte de charbon et des paramètres de dépôt, mais qui est en général comprise entre quelques 20 micromètres et un millimètre. Par exemple, l'épaisseur est comprise entre 100 et 500 micromètres.

Les électrolytes appropriés à utiliser pour produire des supercondensateurs EDLC consistent en tout milieu hautement conducteur d'ions tels qu'une solution aqueuse d'un acide, 25 d'un sel ou d'une base. Si désiré, les électrolytes non-aqueux peuvent aussi être utilisés tels que le tétraéthylammonium tétrafluoroborate (Et_4NBF_4) dans l'acétonitrile ou la gamma-butyrolactone ou le carbonate de propylène.

Une des électrodes peut être composée d'un autre matériau 30 connu dans le métier.

Entre les électrodes se trouve un séparateur (2), généralement en un matériau hautement poreux dont les fonctions sont d'assurer une isolation électronique entre les électrodes (1) tout en laissant passer les ions de 35 l'électrolyte. De manière générale on peut utiliser tout séparateur conventionnel dans un supercondensateur EDLC à haute densité de puissance et d'énergie. Le séparateur (2)

peut être une membrane perméable aux ions qui permet aux ions de traverser, mais empêche les électrons de passer.

Le collecteur de courant (3) imperméable aux ions peut être tout matériau conducteur électrique qui est non conducteur aux ions. Des matériaux satisfaisants à utiliser pour produire ces collecteurs comprennent : le charbon, les métaux en général tel que aluminium, les polymères conducteurs, les polymères non-conducteurs remplis de matériau conducteur de façon à rendre le polymère électriquement conducteur, et matériaux similaires. Le collecteur (3) est connecté électriquement à une électrode (1).

Le procédé de fabrication et la cellule de stockage d'énergie selon l'invention sont décrits plus en détail dans les exemples suivants. Ces exemples sont fournis à titre d'illustration et non à titre de limitation de l'invention.

Exemples

Dans les exemples, les électrodes sont fabriquées comme suit :

- mélange sous ultrasons de 95% d'une matière carbonée séchée, mise en suspension dans l'éthanol à 70°C pendant 15 minutes, puis ajout de 5% de PTFE à partir d'une suspension aqueuse à 60% en masse,
- évaporation et malaxage de la pâte en présence d'éthanol jusqu'à fibrillation complète du PTFE,
- séchage de la pâte à 100°C,
- recouvrement des collecteurs en aluminium, d'épaisseur variable (initialement 150 microns), par la pâte pour constituer l'électrode. Les collecteurs sont à 99,9% en Aluminium et l'épaisseur totale, après laminage est de 450 microns.

Les cellules sont assemblées en boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'eau et d'oxygène dont les teneurs sont inférieures au ppm. On prend deux électrodes carrées de 4 cm² de surface entre lesquelles on, intercale un séparateur en polymère microporeux. On maintient le tout avec deux cales de PTFE et deux pinces en acier inox. L'élément est ensuite placé

dans une cellule électrochimique contenant l'électrolyte (mélange acétonitrile et tétrafluoroborate de tétraéthylammonium).

Dans les exemples, le protocole de mesure électrochimique est le suivant :

5 - cyclage galvanostatique : on impose un courant constant de + ou - 20 mA aux bornes du condensateur et on établit une courbe de charge-décharge : la tension est suivie en fonction du temps entre 0 et 2,3 V. La capacité est déduite de la pente de décharge du condensateur et l'on exprime la capacité par électrode et par gramme de matériau actif en multipliant cette valeur par deux puis en divisant par la masse de matériau actif. On mesure la résistance par spectroscopie d'impédance. Ce test consiste à soumettre le condensateur à une tension sinusoïdale de faible amplitude mais de fréquence variable autour d'un point de fonctionnement ($V_s=0$; $I_s=0$). Le courant de réponse est déphasé par rapport à la tension d'excitation; l'impédance complexe est alors le rapport entre la tension et l'intensité, analogue à une résistance. On exprime la résistance comme la partie réelle de l'impédance, pour une fréquence de 1kHz, multipliée par la surface de l'électrode.

10 15 - tests de vieillissement réalisé de la manière suivante : un cyclage galvanostatique à +/-100 mA/cm² est effectué entre 0 et 2,3 volts. La capacité est directement déduite de la droite de décharge du supercondensateur, et la résistance est mesurée à chaque fin de charge par une série d'impulsions en courant à 1 kHz. Les mesures réalisées à chaque cycle permettent de suivre l'évolution 20 25 de la capacité et de la résistance du supercondensateur en fonction du nombre de cycles de charge-décharge. Le cyclage est effectuée autant de fois que nécessaire pour 30 estimer le vieillissement

Exemple 1 (charbon pur)

35 On part d'un charbon actif de qualité 4S+ vendu par la société CECA, obtenu par traitement physique à la vapeur d'eau de bois de pin maritime. Le charbon testé a une granulométrie

(mesure par diffraction laser) avec un D50 d'environ 9 microns. Ce charbon a subi un traitement supplémentaire en phase liquide d'abaissement de la teneur en cendres. Son pH est d'environ 7,5.

5 Les surfaces BET et volumes poreux, déterminés par la méthode DFT (pores en fentes) sont indiqués ci-dessus :

- Surface = 1078 m²/g
- Volume microporeux (<2nm) = 0,4 cm³/g
- Volume mésoporeux (2-50 nm) = 0,55 cm³/g
- 10 - Volume macroporeux (>50 nm) = 0,217 cm³/g

Les performances de ce charbon dans les tests présentés sont :

| Capacitance (F/g) à 5 mA/cm ² | à 100 mA/cm ² | Résistance (Ohm.cm ² à 1 KHz) |
|---|--------------------------|---|
| 85 | 64 | 1 |

15 Exemple 2 (NTC pur)

Les nanotubes utilisés proviennent de trois sources :

- NTC1. On prépare ces nanotubes par procédé CVD de décomposition de l'éthylène à 650°C-700°C sur un catalyseur au fer supporté sur alumine. Ces nanotubes sont majoritairement multiparois avec un diamètre externe de l'ordre de 10 à 30 nm. Ils subissent un traitement en milieu acide sulfurique pour diminuer leur teneur en alumine et en fer et la teneur en cendres, mesurée par TGA (ThermoGravimetric Analysis), est de l'ordre de 2,5%.

20 La composition de ce nanotube, déterminée par analyse chimique, est : 0,02% en SiO₂, 0,3% en Al₂O₃, 1,9% en Fe₂O₃, le reste étant du carbone.

- NTC2. Ces nanotubes sont aussi fabriqués par CVD. Ces nanotubes sont majoritairement des mono ou biparois avec un diamètre externe de l'ordre de 5 à 10 nm. Leur teneur en cendres, après traitement acide, est de l'ordre de 2% déterminée par TGA.

- NTC3. Ces nanotubes sont commerciaux. Ce sont des multiparois avec des diamètres externes dont la

distribution de taille est plus large, de 20 à 80 nm. Leur teneur en cendres, déterminée par TGA est de 10,5%.

La composition du nanotube, déterminée par analyse chimique, est 6,4% en SiO₂; 2,1% en Al₂O₃; 2,5% en Fe₂O₃ et 0,13% en TiO₂, le reste étant du carbone.

5

Les performances de ces NTCs dans les tests présentés sont :

| Capacitance (F/g) à 5 mA/cm ²) | | Résistance à 1 KHz (ohm.cm ²) |
|--|----|---|
| NTC 1 | 40 | 0,4 |
| NTC 2 | 50 | 0,4 |

Exemple 3 (mélanges)

10 On mélange la poudre de nanotubes à la poudre de charbon actif, préalablement séchée, dans un mortier pour les homogénéiser, puis on les suspend dans l'éthanol à 70°C sous ultrasons. On rajoute ensuite une suspension aqueuse de PTFE puis on procède à une évaporation du solvant et on récupère 15 une pâte que l'on travaille en présence d'éthanol.

On mesure les performances de mélanges 4S+/NTC à raison de 15% de NTC par rapport à la masse totale d'électrode. On trouve les résultats indiqués ci-dessous :

| Capacitance (F/g) | | | Résistance à 1 KHz (ohm.cm ²) |
|-------------------|------------------------|--------------------------|---|
| | à 5 mA/cm ² | à 100 mA/cm ² | |
| NTC 2 | 85 | 80 | 0,6 |
| NTC 1 | 80 | 70 | 0,7 |
| NTC 3 | 85 | - | 0,8 |

20

Les résultats montrent que pour les mélanges avec NTCs, la capacitance est peu, voire pas diminuée et se maintient mieux en fonction de la densité de courant tandis que la résistance est presque divisée par deux. La puissance utile est donc 25 augmentée.

10

Exemple 4 (mélanges)

On mesure la performance de mélanges 4S+/NTC à raison de 50% de NTC par rapport à la masse totale d'électrode. On trouve les résultats indiqués ci-dessous :

5

| Capacitance (F/g) | | | Résistance à 1 KHz (ohm.cm ²) |
|-------------------|------------------------|--------------------------|--|
| | à 5 mA/cm ² | à 100 mA/cm ² | |
| NTC 2 | 80 | 74 | 0,4 |
| NTC 1 | 70 | 60 | 0,5 |

On obtient un résultat amélioré en résistance, avec une légère baisse de la capacitance.

Exemple 5

10 Dans cet exemple, on évalue le comportement au vieillissement des électrodes préparées selon l'invention. Le vieillissement consiste à effectuer 10000 cycles galvanostatiques entre 0 et 2, 3 V à 100 mA/cm².

| | Capacitance (F/g) à 5 mA/cm ²) | | Résistance à 1 KHz (ohm.cm ²) | |
|--------------|---|-------------------------|--|-------------------------|
| | Initiale | Après vieillissement | Initiale | Après vieillissement |
| Charbon pur | 85 | 74 | 1 | 1,2 |
| NTC 1 (+15%) | 80 | 70 | 0,7 | 0,85 |
| NTC 2 (+15%) | 85 | 74 | 0,6 | 0,7 |

15

On constate que l'ajout de nanotubes de carbone diminue le vieillissement en résistance, ce qui permet de conserver plus longtemps la puissance du système.

Exemple 6

20 On teste un mélange charbon actif/NTC1 à raison de 5% en NTC. Le mélange est obtenu en dispersant tout d'abord dans l'eau les NTC au moyen d'un agitateur Ultra-Turrax à 15000 tours/minutes pendant 4 minutes, et en ajoutant sous faible agitation mécanique le charbon. On procède à une

11

ultrasonication pendant 5 minutes. On élimine ensuite l'eau par simple filtration à 80°C. On obtient un mélange que l'on sèche à 100°C en étuve, sur lequel on procède à la préparation de l'électrode selon la méthode décrite dans l'exemple 3. Les 5 résultats sont les suivants :

| Capacitance (F/g) à 5 mA/cm ²) | | Résistance à 1 KHz (ohm.cm ²) | |
|---|----------------------|--|----------------------|
| Initiale | Après vieillissement | Initiale | Après vieillissement |
| 83 | 68 | 0,8 | 0,92 |

Les résultats montrent qu'un procédé de dispersion avec haut cisaillement permet d'utiliser une quantité plus faible 10 de NTC.

Exemple 7

On teste un charbon à base de noix de coco, microporeux, broyé à un D50 de 10 microns. La surface BET et les volumes poreux sont indiqués ci-dessous :

15 - Surface = 1111 m²/g
 - Volume microporeux = 0,45 cm³/g
 - Volume mésoporeux = 0,016 cm³/g
 - Volume macroporeux = 0,05 cm³/g

On change l'épaisseur combinée collecteur et électrode de 20 manière à la ramener à 550 microns. On obtient les résultats suivants, avec et sans NTC1 à 15%, par comparaison avec un mélange charbon additionné de noir d'acétylène (NA) à 15%. Les NTCs mélangés par le procédé selon l'invention permettent mieux que le noir d'acéthylène de maintenir la capacitance et 25 la résistance au cours du vieillissement.

| | Capacitance (F/g) à 5 mA/cm ²) | | Résistance à 1 KHz (ohm.cm ²) | |
|------------|---|----------------------|--|----------------------|
| | Initiale | Après vieillissement | Initiale | Après vieillissement |
| Sans NTC 1 | 92 | 75 | 0,8 | 1,2 |
| Avec NTC 1 | 85 | 80 | 0,6 | 0,64 |
| Avec NA | 83 | 74 | 0,7 | 0,8 |

Exemple 8

On teste un charbon de type chimique (BGX de CECA), que l'on broie à un D50 proche de 10 microns et que l'on réactive physiquement en atmosphère neutre à 800°C. La surface BET et les volumes poreux sont indiqués ci-dessous :

- Surface = 1566 m²/g
- Volume microporeux = 0,614 cm³/g
- Volume mésoporeux = 0,64 cm³/g
- Volume macroporeux = 0,401 cm³/g

On change l'épaisseur combinée collecteur et électrode de manière à la ramener à 450 microns. On obtient les résultats suivants, avec et sans NTC2 à 15%.

| | Capacitance (F/g) à 5 mA/cm ²) | | Résistance à 1 KHz (ohm.cm ²) | |
|------------|---|----------------------|--|----------------------|
| | Initiale | Après vieillissement | initiale | Après vieillissement |
| Sans NTC 2 | 95 | 82 | 1 | 1,27 |
| Avec NTC 2 | 92 | 81 | 0,6 | 0,71 |

Les deux derniers exemples démontrent que l'invention est reproductible avec des charbons actifs et des NTCs d'origines et natures diverses.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'électrode à base de charbon actif et de nanotubes de carbone sur un collecteur comprenant 5 les étapes suivantes :

- (a) mélange d'une matière pulvérulente carbonée de départ et d'un solvant,
- (b) ajout d'un liant polymère et mélange jusqu'à homogénéisation,
- 10 (c) séchage de la pâte,
- (d) éventuellement malaxage de la pâte, et
- (e) recouvrement du collecteur.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape 15 a) est effectuée par ultrasonication.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'étape a) est effectuée à une température d'au moins 50°C.

20 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la matière pulvérulente carbonée de départ de l'étape a) est obtenue par un procédé comprenant les étapes suivantes:

- (f) dispersion des nanotubes de carbone dans un solvant, de préférence de l'eau,
- 25 (g) ajout du charbon actif et mélange,
- (h) séchage en la matière pulvérulente carbonée de départ.

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel on 30 procède à une ultrasonication après ajout du charbon actif.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel la matière pulvérulente carbonée de départ est un mélange de charbon actif et de nanotubes de carbone, dans une 35 proportion pondérale allant de 95/5 à 50/50.

14

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le liant est une suspension aqueuse de PTFE ou de styrène/butadiène.

5 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel l'étape d) est effectuée jusqu'à fibrillation du liant.

9. Procédé de préparation d'une pâte à base de charbon actif et de nanotubes de carbone comprenant les étapes a) à d)
10 selon l'une des revendications 1 à 8.

10. Electrode à vieillissement amélioré obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 8.

15 11. Supercondensateur comprenant au moins une électrode selon la revendication 10.